

2019.7.1-97

Y. TEI, et al

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-224155
(43) Date of publication of application : 22.08.1995

(51) Int. Cl. C08G 61/08

(21) Application number : 06-037894 (71) Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22) Date of filing : 10.02.1994 (72) Inventor : IIO AKIRA

(54) METHOD FOR DRYING THERMOPLASTIC NORBORNENE-BASED RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain subject resin improved in defective phenomenon such as discoloration of moldings, occurrence of silver streak or surface peeling of moldings and useful as a molding for optics such as lens by retaining a thermoplastic norbornene-based resin under specific conditions and then, heat-drying the resin.

CONSTITUTION: When a thermoplastic norbornene-based resin is dried by heating, the resin is retained for ≥ 1 hr under atmosphere of ≤ 20 mm Hg oxygen partial pressure and then, heat drying is carried out. Furthermore, preferably, heat drying is carried out under atmosphere of ≤ 20 mm Hg oxygen partial pressure at $\geq 80^\circ\text{C}$ for 0.1-100hr. The drying is preferably further carried out under atmosphere of an inert gas such as nitrogen or argon or under atmosphere in reduced pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) : 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-224155

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 8 G 61/08

識別記号
NLH

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-37894

(22)出願日 平成6年(1994)2月10日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 飯尾 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法に関する。さらに詳しくは、成形を行なった場合に成形品の着色、シルバーストリーク(シルバー)の発生、さらに成形金型への樹脂の付着による成形品の表面剥離などの不良現象を改善し、その結果、良好な外観、透明性を持った成形品を長時間にわたって安定に成形し続けることが出来る熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法に関する。

【構成】 ノルボルナン構造を有する熱可塑性樹脂を乾燥するに当り、乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に1時間以上保持した後、乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法ならびにノルボルナン構造を有する熱可塑性樹脂を乾燥するに当り、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下、温度80℃以上で0.1~100時間乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂を加熱乾燥するに当り、加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に1時間以上保持した後、加熱乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法。

【請求項2】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂を、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下、温度80°C以上で0.1~100時間加熱乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法に関する。さらに詳しくは、成形を行なった場合に成形品の着色、シルバーストリーク(シルバー)の発生、さらに成形金型への樹脂の付着による成形品の表面剥離などの不良現象を改善し、その結果、良好な外観、透明性を持った成形品を長時間にわたって安定に成形し続けることが出来る熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂は優れた透明性と低複屈折性および耐熱性を有するため光学材料として広く提案されている。(例えば特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭60-26024号公報、特願平2-133413号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626号公報、特願平1-240517号公報、特公昭57-8815号公報など)。しかしながら、これらの樹脂は高分子構造上多くの第3級炭素を有するため劣化され易い上、耐熱性が高いため溶融温度が高く、成形加工時、高温の成形条件を必要とし、そのため成形品が着色したり、さらに、シルバーストリークの発生、成形金型への樹脂の付着による表面剥離などの不良現象を引き起こし易い。これらは樹脂成形品などにとって大きな問題であり、特に透明性を重視する成形品、光ディスク、レンズなどの場合は致命的な欠陥となる。これらの問題に対し、発明者らは先に成形を不活性ガス下に行なうことを提案した。(特開平4-70318)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形時の着色防止などに対し、上記提案は非常に効果的であったが、上記提案に従って成形を行なっても時として成形品が着色したり、シルバーストリークが発生したり、成形金型への樹脂の付着による表面剥離などの不良現象が起こることがあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 このため、本願発明者らは鋭意検討の結果、熱可塑性ノルボルネン系樹脂の成形に先立ち、特定の不活性ガス条件下に樹脂を保持し、そ

の後加熱乾燥することにより、再現性良く着色のない成形を行なうことが出来ることを見いだし本発明を完成した。すなわち本発明は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を乾燥するに当り、加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に1時間以上保持した後、加熱乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法を、また、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下、温度80°C以上で0.1~100時間乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法を、さらに加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に1時間以上保持した後、酸素分圧を20mmHg以下の雰囲気下、温度80°C以上で0.1~100時間加熱乾燥することを特徴とする熱可塑性ノルボルネン系樹脂の乾燥方法を提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

【0005】 本発明の第1の方法は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を加熱乾燥するに当り、加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に1時間以上保持後、加熱乾燥する方法である。加熱乾燥する前に熱可塑性樹脂を保持する雰囲気が、酸素分圧20mmHg以上である場合、加熱乾燥雰囲気を不活性ガス雰囲気下におかない限り、成形による着色を完全に防止することは出来ない。酸素分圧20mmHg以下の雰囲気としては、不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガスなどの雰囲気や、酸素分圧が20mmHg以下になるように前記不活性ガスで希釈した希釈空気雰囲気などを例示できる。また、減圧により酸素分圧20mmHg以下にした雰囲気も有効である。さらに、これらの方法を組み合わせることも有効で例えば不活性ガスで希釈した希釈空気を減圧下にし、酸素分圧を20mmHgにした雰囲気も使用出来る。酸素分圧は低ければ低いほど好ましく、より好ましい範囲は酸素分圧10mmHg以下、さらに好ましくは5mmHg以下である。酸素分圧20mmHg以下の雰囲気に置く時の温度は80°C以下、より好ましくは50°C以下特には35°C以下が好ましい。温度が高いと、成形時の着色等を完全に防止することが出来ない。又、酸素分圧20mmHg以下にする時間は1時間以上であるが、より好ましくは2時間以上である。なお、酸素分圧20mmHg以下にする時間は長時間であっても問題なく、例えばペレット製造後、樹脂を包装する際に包装に酸素透過量の少ない袋または容器を用い、酸素分圧を20mmHg以下の雰囲気下に充填し、包装内を酸素分圧20mmHg以下のまま長期間保管し、そのまま乾燥することも本発明に含まれる。なお、樹脂を加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気に置いた後、乾燥するする方法において、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気に置いた後加熱乾燥までの期間が比較的短時間、例えば数時間~3日程度であれば空気雰囲気下においてもよいが、好ましくは酸素分圧20mmHg以下の雰囲気に置いた後、すぐに加熱乾燥する。ま

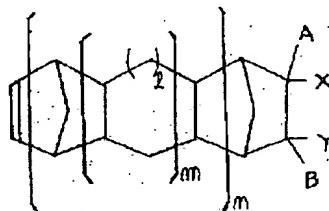
た、加熱乾燥の際、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気でゆっくり昇温し、温度80°C迄に達する時間が1時間以上かける方法も本発明の第1の方法に含まれる。

【0007】本発明第2の方法は熱可塑性ノルボルネン系樹脂を、酸素分圧20mmHg以下の雰囲気下に80°C以上、好ましくは100°C以上で0.1~100時間加熱乾燥する方法である。加熱乾燥時の酸素分圧20mmHg以下の雰囲気は、前記本発明第1の加熱乾燥前に処理する酸素分圧20mmHg以下の雰囲気のいずれかの方法でよい。ここで、加熱乾燥とは80°C以上の温度の雰囲気に樹脂を置くことを示し、必ずしも樹脂中の水分の除去を目的とはしない。この加熱乾燥温度は100°C以上の温度下に行うのがより好ましい。また、乾燥器は温度が80°C以上になるものであれば特に限定されず、通常の樹脂ペレットの乾燥に用いられている熱風循環式棚形乾燥器、ホッパードライヤー、棚形真空乾燥器や攪拌型真空乾燥器を用いることが出来る。さらに、本発明の第3の方法は、前記第1の方法と第2の方法を組み合わせた方法であり、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を加熱乾燥前に酸素分圧20mmHg以下の雰囲気に置いた後、加熱乾燥も酸素分圧20mmHg以下の雰囲気で行なう方法である。したがって、加熱乾燥時の酸素分圧20mmHg以下の雰囲気としては、不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガスなどの雰囲気や、酸素分圧が20mmHg以下になるように前記不活性ガスで希釈した希釈空気雰囲気などを例示できる。また、減圧により酸素分圧20mmHg以下にした雰囲気も有効である。さらに、これら的方法を組み合わせることも有効で例えば不活性ガスで希釈した希釈空気を減圧下にし、酸素分圧を20mmHgにした雰囲気も使用出来る。酸素分圧は低ければ低いほど好ましく、より好ましい範囲は酸素分圧10mmHg以下、さらに好ましくは5mmHg以下である。

【0008】本発明におけるノルボルネン系熱可塑性樹脂は、下記一般式(I)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体(以下、特定単量体1ということがある)またはこの単量体およびこれと共に重合可能な共重合性単量体を開環共重合させて得られる開環(共)重合体(以下、特定開環重合体といふことがある)およびこの特定開環重合体を水素添加して得られる水素化(共)重合体(以下、特定水素化重合体といふことがある)、および下記一般式(I)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体と1種以上のα-オレフィンとの付加共重合体(以下特定α-オレフィン/ノルボルネン系共重合体といふことがある)であるノルボルネン系樹脂である。

【0009】

【化1】



【0010】〔式中、AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基であつて、1、m、nは0または1である。〕

【0011】本発明において特定開環重合体としては、例えば特開平1-132626号公報や特開昭2-102221号公報に記載されたノルボルネン環を有する化合物の開環(共)重合体を挙げることが出来、さらに特定水素化重合体としては特開平1-132626号公報や特開昭2-102221号公報に記載されたノルボルネン環を有する化合物の開環(共)重合体を水素化した重合体を挙げることが出来る。これらの重合体は特定単量体1のメタセシス開環重合によって得られるが、特定単量体1のうち上記一般式(I)におけるXまたはYが式-(CH₂)_sCOORまたは-(CH₂)_sOOCORで表される基である特定単量体が、得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有する重合体となる点で好まし。特にこの式-(CH₂)_sCOORまたは-(CH₂)_sOOCORで表される基が特定単量体1分子当たり1個含有されることが、得られる重合体の吸湿性が低くなる点で好ましく、更にnが1である特定単量体が高い耐熱性を示す点で好ましい。特定開環重合体を製造するに当たり、特定単量体1を2種以上使用して、共重合体とすることも出来る。

【0012】一般式(I)で表される化合物と開環共重合する化合物としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテノ、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]−11−ペンタデセンなどを挙げることが出来る。上記の開環共重合可能な単量体を用い、一般式(I)で表される特定単量体との共重合物を得る場合、一般式(I)で表される化合物が少ないと、得られる樹脂は高い耐熱性を持つことが出来ないため、一般式(I)の単量体の割合は、50モル%以上好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上であることが必要である。

【0013】開環重合に用いられるメタセシス重合触媒は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族化合物を用いて行なわれる。また(a)W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物と、(b)周期律表IA、IIIA、IIB、IIIB、IVA或はIVB族元素の化合物で少なくとも1つの該元素-炭素結合あるいは該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種の組み合せからなる触媒であってもよく、またこの場合触媒活性

を高める添加剤(c)を加えたものであってもよい。

(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、他に特願昭63-65817に示される化合物も使用できる。

【0014】また、開環重合をポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭化水素系ポリマー存在下に重合することもでき、この場合一般に樹脂の耐衝撃性が向上する。これら不飽和炭化水素系ポリマーのうち、ブタジエン-スチレン共重合体、イソブレン-スチレン共重合体はそのジエンとスチレンの比率を変えることにより容易に透明性のよい樹脂を得ることが出来るので好ましい。この場合、ジエンとスチレンの共重合体はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。不飽和炭化水素系ポリマー存在下の重合の際、該ポリマーは一般式(I)で表される化合物に対し1%~90%、好ましくは3%~70%、より好ましくは5%~40%使用される。

【0015】本発明で用いられる特定開環重合体は、分子量が η_{inh} で0.2~5.0の範囲のもので、好ましくは0.25~2.0より好ましくは0.3~1.5である。また、GPCにより測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が5以下、好ましくは4.5以下、特に好ましくは2.0~4.0の範囲にある。特定水素化重合体の製造は、上記メタセシス開環重合で得られた特定開環重合体を通常の液相水素化反応することで行なわれる。この水素化反応で使用される触媒は、通常のオレフィン性化合物の水添反応に使用されるものが使用できる。

【0016】本発明における特定 α -オレフィン/ノルボルネン共重合体は α -オレフィンと上記特定単量体1のうち極性基を有さないもの(以下、特定単量体2という)との付加共重合体であって、この場合特定単量体1のうち上記一般式(I)におけるXまたはYが水素、または低級アルキル基である場合重合が容易で好ましい。 α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2~20の α -オレフィンなどを例示することができる。 α -オレフィンのうち少なくとも一種はエチレンであることが高分子量の重合体を容易に得られるため好ましい。

【0017】上記のような特定単量体2と α -オレフィンとの付加共重合体である α -オレフィン/ノルボルネン系共重合体は、 α -オレフィンおよび前記特定単量体1を必須成分とするものであるが、該必須の二成分の他に本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて前

記特定単量体1以外の環状オレフィンを重合させることもできる。このような環状オレフィンとしては、たとえば、シクロブテン、シクロ penten、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどをあげることができる。このような他の環状オレフィンは単独で、あるいは組み合わせて使用することができ、通常、前記特定単量体2の0~50モル%の範囲の量で用いられる。

【0018】特定 α -オレフィン/ノルボルネン系共重合体は、例えば特開昭60-168708号公報に記載された方法で α -オレフィンと特定単量体2とを、炭化水素媒体中、炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有重合させることにより製造することができる。上記のような環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位は、20~90モル%、好ましくは4.0~85モル%の範囲で存在しており、また該環状オレフィンに由来する繰り返し単位は10~80モル%、好ましくは15~60モル%の範囲で存在しており、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位および該特定単量体2に由来する繰り返し単位は、ランダムに実質上線状に配列している。なお、 α -オレフィン組成および特定単量組成は $^{13}C-NMR$ によって測定した。この特定 α -オレフィン/ノルボルネン系共重合体が実質上線状であり、ゲル状架橋構造を有していないことは、該共重合体が135°Cのデカルシン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0019】このような特定 α -オレフィン/ノルボルネン系共重合体の135°Cのデカルシン中で測定した極限粘度[η]は、前述のように0.10dL/g以上、好ましくは0.15~2.0dL/g、特に好ましくは0.15~1.5dL/gの範囲にある。また、GPCにより測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が5以下、好ましくは4.5以下、特に好ましくは2.0~4.0の範囲にある。

【0020】また、この α -オレフィン/ノルボルネン系共重合体のX線回折法によって測定した結晶化度は、0~10%、好ましくは0~7%、とくに好ましくは0~5%の範囲である。このような環状オレフィン系共重合体は、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特願昭61-95905号公報、特願昭61-95906号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報など記載の方法に従い適宜条件を選択することにより、製造することができる。

【0021】より具体的には、たとえば、連続重合装置を用いてシクロヘキサン媒体中において、特定単量体1としてテトラシクロ[4.4.0.1,2,5,17,10]-3-ドデセン(以下TCD-3と略することがある)を α

-オレフィンとしてエチレンを用い、触媒としてVO₅(OCH₂CH₃)Cl₂/Al(CH₂CH₃)_{2.5}Cl_{1.5}を用い、反応温度10°C、反応時間(重合滞留時間)30分でエチレンとTCD-3の共重合反応を行う条件を採用することにより製造することができる。反応溶液から特定開環重合体、特定水素化物、特定α-オレフィン/ノルボルネン系共重合体を分離回収する方法は、通常重合体溶液から重合体を回収する際に使用される方法をそのまま用いれば良く、たとえば重合体溶液と水蒸気を直接接触させる水蒸気凝固法、重合体に貧溶媒を添加して重合体を沈殿させる方法(以下貧溶媒沈殿法といふ)、重合体溶液を容器内で加熱し、溶媒を留去させる方法、ベント付押出機で溶媒を除去しながらペレット化まで行なう方法など重合体および溶媒の性質等に応じ適宜採用できる。このうち、水蒸気凝固法および貧溶媒沈殿法は水分や沈殿に用いた溶媒を除去するために加熱乾燥を行う。いずれにしても樹脂ペレットは高温で製造されるが、50°C以上の時には100°C以上の操作においては酸素の存在しない雰囲気下に行なうのが好ましい。尚、包装に当たっては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を窒素下に包装、保管するか、減圧下に包装、保管し、包装袋や保管容器内の酸素を少なくすることが好ましい。また、充填は通常の大気下で行いその後、包装袋や保管容器の内部を窒素バージして窒素下とすることやまた減圧にする方法であってもよく。包装袋や保管容器内に脱酸素剤を共存させることも効果がある。

【0022】本発明の対象となる熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、先に述べた特定開環重合体、特定水素化重合体、特定α-オレフィン/ノルボルネン系共重合体の単味樹脂やそれら樹脂の混合物のほか、これらの熱可塑性ノルボルネン系樹脂と他の熱可塑性樹脂やゴム状弾性体をブレンドした熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物も対象とする。熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を製造するのに用いられることが出来る熱可塑性樹脂樹脂としてはガラス転移温度が25°C以上の重合体であり、非晶性ポリマー、結晶性ポリマー、液晶ポリマーなどが含まれる。具体的な該熱可塑性樹脂の例として、ステレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂等である。ブレンドされる熱可塑性ノルボルネン系樹脂と他の熱可塑性樹脂との割合は重量比で10~95:90~5、好ましくは15~90:85~10、より好ましくは20~80:80~20となる割合である。さらにかかる熱可塑性ノルボルネン系樹脂と他の熱可塑性樹脂をブレンドした樹脂組成物にはゴム質重合体、およびゴム強化熱可塑性樹脂が、それぞれ単独で、或はこれらの両方が含有されているものであってよい。ここでゴム質重合体としては、ガラス転移温度が

0°C以下の重合体であって、通常のゴム状重合体、および熱可塑性エラストマーが含まれる。

【0023】熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物を製造するのに用いることの出来るゴム状弾性体としてはガラス転移温度が0°C以下の重合体であって、通常のゴム状重合体、および熱可塑性エラストマーが含まれる。ブレンドされる熱可塑性ノルボルネン系樹脂とゴム状弾性体との割合は重量比で10~95:90~5、好ましくは15~90:85~10、より好ましくは20~80:80~20となる割合である。また本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂、およびそれを含む熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物には耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができ、その配合割合は適宜量である。たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤を用いることができる。

【0024】ここで使用されるフェノール系酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-4-クレゾール)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート]メタン、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジンを挙げることができる。

【0025】硫黄系酸化防止剤の例としては、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネートなどを挙げることができる。また、リン系酸化防止剤の例としては、トリオクチルfosfait、トリラウリルfosfait、トリデシルfosfait、オクチル-ジフェニルfosfait、トリス(2,4,-ジ-tert-ブチルフェニル)fosfait、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルfosfait、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)fosfait、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジfosfait、ビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールfosfaitなどを挙げることができる。

【0026】このようなフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して0~10重量部好ましくは0~5重量部さらに好ましくは0~3重量部の量で用いらる。また滑剤、離型剤としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩、グリセリンモノ

ステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリジスティアレート、ペントエリスリトールモノステアレート、ペントエリスリトールジステアレート、ペントエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族スルホン酸のアルカリ塩などを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよい。

【0027】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性ノルボルネン系樹脂にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスピーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0028】本発明の処理を行なった、熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、公知の成形手段、例えば射出成形、圧縮成形、押出成形法などを用いて成形品を作製することができる。なお成形は空気雰囲気下で行なうことも出来るが好ましくは、本発明者らが先に提案した特開平4-70318号による方法が好ましい。また、作製された成形品の表面に、無機化合物、シランカップリング剤などの有機シリコン化合物、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などからなるハードコート層を形成することができる。ハードコート層の形成手段としては、熱硬化法、紫外線硬化法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの公知の方法を挙げることができ、これによって、成形品の耐熱性、光学特性、耐薬品性、耐摩耗性および透湿性などを向上させることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。尚、以下の実施例、比較例においては特に断らない限り部は重量部、%は重量%を意味する。評価法は以下の方法で行なった。

【0030】射出成形：射出成形機（新潟鉄工 NN 30B）で $80 \times 55 \times 2.4$ mmの成形板を製造した。尚、成形に当たっては、成形機ホッパー部に窒素ガスを流しながら成形を行った。

全光線透過率：ASTM D 1003によった。

黄色度指数（YI）：色差計カラーアナライザーを用いて測定した。

【0031】参考例1

特定单量体として8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] - 3 - ドデセン176 kgと、キシレン704 kgと、分子量調節剤である1-ヘキセン13 kgとを、窒素ガス置換した反応容器に仕込み、これに、開環重合触媒であるWC16のジメトキシエタン溶液（濃度0.05モル/1）31と、パラアルデヒドのキシレン溶液（濃度0.1モル/1）1.51と、ジエチルアルミニウムクロライドのn-ヘキサン溶液（濃度0.8モル/1）3.71とを加え、80°Cで3時間メタセシス開環重合反応させ、重合体混合液を得た。このメタセシス開環重合反応における重合転化率は96%であった。上記方法で得られた重合体溶液の900 kgを高圧反応容器に入れ、水添触媒であるRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃75 gを加え、水素ガス圧を100 kg/cm²、反応温度165°Cの条件で8時間搅拌した。得られた反応液を冷却した後、水素ガスを放圧し、水素添加重合体溶液を得た。水添率はほぼ100%であった。得られた水素化重合体溶液を脱触反応容器に入れ、乳酸1.2 kg、メタノール1.7 kgを添加して、この系を60°Cで30分間加熱搅拌して均一相にした後、室温まで冷却後、メタノール450 kgを加え80°C-1時間加熱した。その後、溶液を室温まで冷却して重合体含有相と重合体非含有相を分離させた。引き続き、重合体含有相にメタノール200 kgとキシレン250 kgを添加後この系を60°Cで1時間保った後室温に戻しから重合体含有相と重合体非含有相を分離させた。重合体相にIRGANOX 1076（チバガイギー社製）0.85 kg加えた後を脱溶容器に移し、280°Cに加温することにより重合体溶液の脱溶を行ない、ペレタイザーを通してによりペレット形状の樹脂Aを得た。得られたペレットの η_{inh} は0.45であり、樹脂Aは一旦窒素置換したホッパーに保管のち、一部樹脂は大気下でペーパーバックに充填保管した（樹脂A1）。また、一部樹脂はホッパーから窒素下、窒素置換したステンレス製密閉容器に充填保管した（樹脂A2）。

【0032】参考例2

特定单量体として7-エチリデンテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}] - 3 - ドデセン140 kgを用い、溶媒をトルエン560 kgに代えたこと以外は参考例1と同様にして開環重合反応させて重合体混合液を得た。この重合体混合液を用い、触媒としてRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃に替えて、シリカマグネシアに担持したパラジウム触媒（Pd担持率5%）を10 kg用いたこと以外は参考例1と同様にして水素添加反応させて水素添加重合体混合液を得、それを濾過後参考例1と同様にして脱触、脱溶しペレット形状の樹脂Bを得た。水添率はほぼ100%で、 η_{inh} は0.44であり、樹脂Bは一旦窒素置換したホッパーに保管のち、大気下でペーパーバックに充填保管した（樹脂B）。

1)。

【0033】参考例3

攪拌浴を備えた容積1lの重合器を用いて、連続的にエチレンとテトラシクロドデセンの共重合反応を行なった。すなわち、重合器上部からテトラシクロドデセンのシクロヘキサン溶液を、重合器内でのテトラシクロドデセン濃度が60g/lとなるように毎時0.4l、触媒としてVO(OCH₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液を重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/lとなるように毎時0.5l(このときの供給バナジウム濃度は、重合器中濃度の約2.9倍である)、イソブチルアルミニウムセスキクロリド(AI(i-C₄H₉)_{1.5}Cl_{1.5})のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/lとなるように毎時0.4lおよびシクロヘキサンを毎時0.7lの速度でそれぞれ重合器内に連続的に供給し、一方、重合器上部から、重合器内の重合溶液が常に1lになるように(すなわち滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。また、重合系にバブリング管を用いてエチレンを毎時20l、窒素を毎時10l、水素を毎時0.5lの速度で供給した。共重合反応は、重合器のジャケットに冷媒を循環させることにより10°Cで行なった。重合器上部から抜き出した重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール(1/1)混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、参考例1と同様の方法で触媒の除去および溶媒の除去を行ないペレット形状の樹脂Cを得た。得られたペレットの η_{inh} は0.45であり、樹脂Cは一旦窒素置換したホッパーに保管したのち、大気下でペーパーバックに充填保管した(樹脂C1)。

【0034】実施例1

参考例1で製造し、製造後30日間倉庫で保管した熱可塑性ノルボルネン系樹脂のペレット(樹脂A1)を25°Cで50時間窒素雰囲気下に置いた後、空気雰囲気下で120°Cで15時間熱風加熱乾燥した。得られたペレットを射出成形し、成形板を得た。成形板の全光線透過率とYI値を表1に示した。

実施例2

製造後30日間倉庫で保管した樹脂A1を25°Cで5時間5mmHgの減圧雰囲気に置いた後、そのままの減圧雰囲気下で120°Cで15時間真空加熱乾燥した。得られたペレットを実施例1と同様に射出成形し、得られた成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

【0035】実施例3

実施例1において、窒素雰囲気に換えて酸素分圧10mmHg、窒素分圧75.0mmHgにした以外は実施例1と同様にして処理を行ない、得られた成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

実施例4

実施例2において、25°Cで5時間5mmHgの減圧雰

囲気下に置く処理を行わなかった以外は同様にして実験を行った。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を表1に示した。

【0036】比較例1

実施例1において、25°Cで50時間窒素雰囲気下に置く処理をすることなく120°Cで15時間熱風乾燥し、射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

実施例5

樹脂として参考例1で製造し、製造後30日間で保管した樹脂A2を用い、また25°Cで50時間窒素雰囲気下に置く処理をすることなく120°Cで15時間熱風乾燥した以外は実施例1と同様の実験を行なった。なお、加熱乾燥前にステンレス製容器内の雰囲気を調べたところ、酸素含量は0.1%以下であった。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

【0037】実施例6

樹脂を参考例で製造し、製造後30日間倉庫で保管した樹脂B1に変えた以外は実施例2と同様の処理を行なった。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

実施例7

加熱乾燥前に25°Cでの真空5時間の処理を行なわなかった以外は実施例6と同様の実験を行なった。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

比較例2

製造後30日間倉庫で保管した樹脂B1を用い、加熱乾燥前の処理は行わず、120°Cで15時間熱風乾燥し、射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

実施例8

樹脂を参考例3で製造し、製造後30日間倉庫で保管した樹脂C1に変えた以外は実施例2と同様の処理を行なった。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

実施例9

加熱乾燥前に25°Cでの真空5時間の処理を行なわなかった以外は実施例6と同様の実験を行なった。射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

比較例3

製造後30日間倉庫で保管した樹脂C1を用い、加熱乾燥前の処理は行わず、120°Cで15時間熱風乾燥し、射出成形して得た成形板の全光線透過率とYI値を測定し表1に示した。

【0038】

【表1】

	樹脂	乾燥前処理				乾燥				全光線透過率 %	YI 値
		穿孔気	温度(°C)	時間(hr)	乾燥器	穿孔気	温度(°C)	時間(hr)			
実施例1	樹脂A 1 N2	25	50	熱風乾燥器 空気		120	15	93	1.2		
実施例2	" 5mmHg	25	5	真空乾燥器 5mmHg		120	15	83	1.0		
実施例3	" O2=1.0mmHg N2=7.60mmHg	25	50	熱風乾燥器 O2=1.0mmHg N2=7.50mmHg		120	15	83	1.4		
実施例4	" (処理無し)	—	—	真空乾燥器 5mmHg		120	15	92	1.7		
比較例1	" (処理無し)	—	—	熱風乾燥器 空気		120	15	91	2.4		
実施例5	樹脂A 2 N2	室温	>240	真空乾燥器 5mmHg		120	15	93	1.0		
実施例6	樹脂B 1 5mmHg	25	50	真空乾燥器 5mmHg		120	15	92	1.3		
実施例7	" (処理無し)	—	—	真空乾燥器 5mmHg		120	15	91	2.0		
比較例2	" (処理無し)	—	—	熱風乾燥器 空気		120	15	88	2.6		
実施例8	樹脂C 1 5mmHg	25	50	真空乾燥器 5mmHg		120	15	90	1.0		
実施例9	" (処理無し)	—	—	真空乾燥器 5mmHg		120	15	89	1.6		
比較例3	" (処理無し)	—	—	熱風乾燥器 空気		120	15	88	2.3		

【003.9】

【発明の効果】本発明の乾燥方法を行なったノルボルネン骨格を繰り返し単位中に有する熱可塑性樹脂を成形すると、成形品の着色、シルバーストリークの発生、さらに金型への該樹脂の付着による成形表面の剥離などの不良減少が大幅に減少される。従って、本発明の成形方法によって得られたノルボルネン骨格を繰り返し単位中に

有する熱可塑性樹脂を成形品は、例えば、レンズ、光ディスク、光ファイバー、光導波路、プラスチックミラーなどの光学用成形品、自動車のヘッドライトカバー、テールランプカバーなどの自動車用成形品、窓ガラス用の樹脂板、カーポートなどの屋根剤などの建材用途の成形品、電気製品のハウジング成形品などに用いられる。